

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146066

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08J 7/00
// C08L 27:12

(21)Application number : 2000-338754

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 07.11.2000

(72)Inventor : NIINO HIROYUKI
YABE AKIRA
SATO MASAYASU
SATO AIKO

(54) METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF FLUORINE-BASED POLYMER MOLDING
USING VACUUM ULTRAVIOLET LASER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for making a position-selectively hydrophilized part on the surface of a fluorine-based polymer molding.

SOLUTION: This method for modifying the surface of a fluorine-based polymer molding is characterized in that a fluorine-based polymer molding is irradiated with a vacuum ultraviolet fluorine laser of 157 nm wavelength in the presence of water or steam having ≤ 20 MQ.cm electric resistivity to hydrophilize the surface of the fluorine-based polymer molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of
rejection] 25.03.2003

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2003-06875
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 23.04.2003
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface treatment approach of the fluorine system macromolecule mold-goods front face characterized by irradiating vacuum-ultraviolet fluorine laser with a wavelength of 157nm, and making fluorine system macromolecule mold goods carry out hydrophilization of the front face of these macromolecule mold goods to the bottom of existence of the water of 20 or less M omega-cm of electrical resistivity or a steam.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment approach of fluorine system macromolecule mold goods. If it says in more detail, a surface structure property and functionality are raised without this invention's irradiating vacuum-ultraviolet fluorine laser in the system containing water (steam), and leaving impurities, such as residue, to a macromolecule front face, and it is related with the new surface treatment approach to which hydrophilization only of the laser radiation front face is carried out regioselectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] Examination is advanced actively [the macromolecule surface reaction using the excimer laser which oscillates the high intensity pulsed light of an ultraviolet area] from a foundation and applied both sides as surface treatment and a surface treatment method with a precise polymer. Thermally [the fluorine system polymer represented by especially polytetrafluoroethylene] and chemically, although it is [stability] widely interested highly industrially, however since surface free energy is very low, a front face shows water and oil repellency, and has the present condition that a surface adhesive property is bad and the applicable field is restrained. Therefore, in order to raise a surface adhesive property, with many properties of the mold goods itself maintained, introducing a polar group by various surface treatment methods is examined. this invention persons reported the surface treatment approach (JP,1966682,B (patent public notice Taira No. 005773 [07 to])) of the fluorine system macromolecule mold goods by excimer laser exposure until now. This is the technique of carrying out hydrophilization of the mold-goods front face by the exposure of an ArF excimer laser or a KrF excimer laser to the bottom of existence of hydrazines. However, it was a problem to use for the handling on activity insurance as a reagent the hydrazines which have cautions by this approach.

[0003] moreover, in addition to this, as a surface treatment technique of the fluorine system polymer using an ultraviolet excimer laser The approach using a silicon derivative etc. (Kasai et al., JP,07-179636,A), the approach (Murahara et al. and JP,06-329818,A --) using a boron derivative etc. the [JP,06-293837,A and periodic table] -- the approach (Okada et al. --) using the metal belonging to II group etc. The approach (Nishii et al., JP,07-207049,A) using JP,06-240026,A, an aromatic series system ultraviolet absorption compound, etc., the approach (Goshiki, JP,06-220229,A) using the fluororesin which mixed the powder of a boron derivative, etc. are mentioned. Since such technique does not have absorption of a fluorine system polymer in the wavelength of an ultraviolet excimer laser, while having absorption on this wavelength, laser radiation is performed in the condition of having made the reagent which can reform a polymer front face effectively living together. however, in these approaches, cautions sufficient in giving a physical damage for the handling by reagents are required for a giant-molecule front face -- etc. -- there was a problem. In recent years, research of the surface treatment technique using vacuum-ultraviolet light with a wavelength of 190nm or less is activating with development of the new light source. There is an approach (Tsutsui, JP,09-188773,A) using an exposure (Kasai, JP,08-165369,A) in the approach (Hiramoto et al., JP,07-179629,A) using water as a technique which reformed the front face of a fluorine system polymer using the xenon excimer lamp with a wavelength of 172nm, the approach (Hiramoto et al., JP,07-179628,A) using a boron compound water solution, and atmospheric air, and a condensation layer etc. By these approaches, after C-F

association of a fluorine system polymer surface layer is cut and a polymer front face is first activated by vacuum-ultraviolet light exposure, it is stated that surface treatment advances.

[0004] However, by the approach using these vacuum-ultraviolet-radiation lamp, there is a fault of neither the exposure of long duration being the need in order to acquire the target reforming property, since the reinforcement of the light source is weak, nor regioselective surface treatment being made. Moreover, the surface treatment approach using reagents and particles, such as an approach (****, JP,06-279590,A) using an alcoholic water solution etc. as a technique which reformed the front face of a fluorine system polymer, and an approach (Eguchi et al., JP,10-249271,A) using a silica particle, is mentioned by fluorine laser radiation with a wavelength of 157nm. After C-F association of a resin surface layer is cut and a polymer front face is activated by fluorine laser radiation, it is said that surface treatment advances. On the other hand, research is advanced into a vacuum or inert gas, and, as for research of micro processing using vacuum ultraviolet laser, the ceramics (Ohara et al., JP,09-048684,A), an oxide thin film (Kitahara et al., JP,09-048698,A), hydrofuge and an oil-repellent nozzle plate (Aoki, JP,10-278278,A), quartz-glass polytetrafluoroethylene (Wada et al., JP,06-079478,A), etc. are mentioned. These researches are the technique of removing the surface layer of a workpiece by laser radiation (etching), and the surface treatment method which carries out hydrophilization of the front face of a workpiece is a different technique. Furthermore, in JP,06-228343,A by ****, the surface treatment approach of the fluororesin by the ArF excimer laser exposure under the water existence of 100 or more M omega-cm of electrical resistivity is described, and reference is made also about use of fluorine laser in this. It is described by this invention that hydrophilization of the fluororesin front face is carried out by use of the water exceeding electrical resistivity 100 M omega-cm of a super-high grade. However, a very advanced technique is required for manufacture of the water exceeding electrical resistivity 100 M omega-cm of a super-high grade, and there is a fault for which a large amount of manufacturing cost is needed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the approach of producing the part which carried out hydrophilization of the fluorine system macromolecule mold-goods front face regioselectively. This invention aims at offering the more effective surface treatment processing approach of synthetic-resin mold goods.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly about a vacuum-ultraviolet-laser macromolecule surface treatment method, when vacuum ultraviolet laser was irradiated in the system containing the water or the steam of 20 or less M omega-cm of electrical resistivity, the fluorine atom of a fluorine system macromolecule front face permuted this invention persons by the hydroxyl group or the hydrogen atom, and they found out that it was possible to carry out hydrophilization only of the laser radiation side, repeat examination variously based on these knowledge, and came to make this invention. That is, this invention irradiates vacuum-ultraviolet fluorine laser with a wavelength of 157nm under existence of water or a steam at fluorine system macromolecule mold goods, and offers the surface treatment approach of the fluorine system macromolecule mold-goods front face characterized by carrying out hydrophilization of the front face of these macromolecule mold goods. Next, this invention is explained to a detail. Macromolecule mold goods here point out ingredients, such as a film, a sheet, fiber, fiber strengthening resin, and resin mold goods, it is not necessary to be necessarily mold goods as a final product, and there is no limitation in the configuration. As water used for this invention, the water (H₂O) of 20 or less M omega-cm of electrical resistivity, its isotopes (heavy water etc.), etc. are raised. Typically, deionized water, distilled water, and ultrafiltration water are mentioned. In order that a labile kind may generate so much with a high energy photon even if it uses the water containing the impurity of a minute amount of low purity since the vacuum-ultraviolet light which is a high energy photon is used in this invention, it does not have any bad influence on resin surface treatment. The reaction of these fluorine system macromolecule mold goods and a water molecule is explained. First, if vacuum ultraviolet laser is irradiated at a water molecule, a water molecule will absorb vacuum-ultraviolet light and the water of an electronic excitation state will generate. At this time, the absorption-of-light multiplier (absorption cross section) of the water molecule in the wavelength of 157nm With the water of a liquid condition, abbreviation 104cm⁻¹ (J. L. Weeks et al., Radiation Research, vol.19, and pp.559-567 (1963)), Since it is

about 3×10 to 18 cm^2 (J. M. Heller [et al.], Journal of Chemical Physics, vol.60, No.9, and pp.3483-3486) with the water of a gaseous state (1974) An argon fluorine excimer laser (wavelength of 193 nm ; water absorption multiplier about ten to 1 cm^{-1}), A krypton fluorine excimer laser (; with a wavelength of 248 nm a ten to 2 cm water absorption multiplier to less than $[1]$), And fluorine laser, such as a xenon excimer lamp (; with a wavelength of 172 nm water absorption multiplier [of about $102 \text{ cm}]^{-1}$), shows having bigger absorption than the light source wavelength of long wavelength. Thus, it is very important that 157 nm absorption is large, when securing the amount of generation of active species required to perform surface treatment.

[0007] Next, the water of the electronic excitation state generated by vacuum-ultraviolet light exposure is disassembled into reaction intermediates, such as a hydrogen atom and a hydroxyl-group radical, with a high quantum yield. On the wavelength of 157 nm , the quantum yield is about 0.6 (N. Getoff et al., Photochemistry and Photobiology, vol.8, and pp.167-178 (1968)). This quantum yield as well as an absorption coefficient has a wavelength dependency, and decreases remarkably in a long wavelength side. For example, in 172 nm , it is 0.2 at $0.4, 193 \text{ nm}$. Thus, if 157 nm laser is used, it will become possible to perform the photolysis reaction of a water molecule efficient as compared with other light sources according to the synergistic effect of the high absorption coefficient and high quantum yield. The hydrogen atom of the generated active species has high chemical reactivity to the fluorine atom. Therefore, if fluorine system macromolecule mold goods are put in into a reaction container, a fluorine atom and a hydrogen atom will react on the surface of mold goods, the reaction which carbon-fluorine association is cut and a hydrogen fluoride molecule generates will occur, and the reactivity of the carbon atom of a macromolecule principal chain will improve (H. Niino et al., Applied Surface Science, vol.96-98, pp.550-557 (1996)). The reaction which the hydrogen atom which another water molecule photodissociated and generated, and a hydroxyl-group radical permute by the mold-goods front face starts immediately the carbon atom from which this fluorine atom was desorbed. Therefore, on a mold-goods front face, the polymer chain which has a hydrogen atom and a hydroxyl group generates, and surface hydrophilization is observed. As mentioned above, when vacuum-ultraviolet fluorine laser with a wavelength of 157 nm is used, it turns out that it is efficient, water with high activity safety is disassembled, and it becomes possible to make active species effective in the surface treatment of a fluororesin generate in large quantities. Moreover, since the life of the reaction intermediate which made it generate by this method is not so long, a substitution reaction occurs only in the surface part to which laser light is irradiated, and regioselective surface reaction is performed to it.

[0008] In this invention approach, the one where it is desirable performing reinforcement of vacuum ultraviolet laser by reinforcement lower than the threshold reinforcement to which ablation happens (below an about $100 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$), and the gas pressure of a steam is higher is effective (maximum vapor tension in a room temperature: about 25 Torr(s)). However, an important thing is that active species is fully supplied to the surface part of a cast to reform. As mentioned above, since the fluororesin has big absorption in wavelength of 157 nm , even if it irradiates laser from the rear face of a resin film, a great portion of laser will be absorbed inside, and it is not effective for surface treatment. Moreover, since water and a steam also have absorption in wavelength of 157 nm , if a lot of water exists between a formation article and laser equipment, laser cannot reach to near the cast, the active species generated by laser radiation cannot react with a cast front face, and surface treatment will not be attained. for example, the steam concentration of 25 Torr(s) which are the maximum vapor tension in a room temperature -- about 8 -- since it is $\times 10^{17}$ molecule and cm^{-3} -- the absorption coefficient -- about 2 -- it is set to cm^{-1} and active species can be supplied to a formation article front face by controlling the thickness of a steam layer to about 0.5 mm . moreover -- as the introductory approach of the steam to a reaction container -- a steam simple substance -- although it is possible, it is also possible to introduce into a reaction container, where the gas which does not have absorption is included in wavelength of 157 nm , such as nitrogen gas and rare gas (an argon, helium, etc.).

[0009] It was checked from X-ray-photoelectron-spectroscopy measurement (XPS) and surface contact angle measurement that the polytetrafluoroethylene (PTFE) film front face which irradiated fluorine laser by the system containing a water molecule is permuted by the hydroxyl group. From the PTFE front face in front of the lasing, the carbon C1s peak and the fluorine F1s peak were detected. At this time, the atomic

ratio of carbon and a fluorine was 1:2. From the sample front face which performed the lasing, while the peak was newly observed for oxygen O1s, the rate of a fluorine atom decreased compared with processing before. Furthermore, the contact angle over water also changed from 130 degrees to 70 degrees, and it became clear that hydrophilization of the front face is carried out. It is shown that the fluorine atom of a cast surface layer has permuted these experimental results by the hydrogen atom or the hydroxyl group by the lasing. It became possible to carry out hydrophilization of the fluorine system macromolecule mold-goods front face by such simple and quick approach. Since surface free energy is large while many properties of bulk had been held, the fluorine system giant-molecule mold goods by which surface treatment was carried out with the hydroxyl group can extend the application range to the application to a medical ingredient, the growth substrate of a cell, etc. on the improvement in the surface adhesive property after employing the advantage of a fluorine polymer efficiently, improvement in surface wettability, and the adsorption disposition of coloring matter.

[0010] Moreover, it is also possible to perform functional-group conversion by the chemical reaction of a hydroxyl group and other reagents. For example, an acetyl group will add to a hydroxyl group and a lipophilic property will be discovered, if the chemical treatment by organic-acid anhydride like an acetic anhydride is performed for a front face with the effectiveness of an end methyl group. Moreover, in this invention, it is irradiating the laser beam which passed the masks (pattern made from a metal plate etc.) equivalent to the part which wants to reform a high polymer film, and it is possible to perform surface treatment only into the exposure part to wish. On the other hand, the beam of the shape of beam of fluorine laser is large as compared with the beam of other laser, such as He-Ne laser and an YAG laser, and a beam can be made to be able to scan, and it is irradiating the part which should carry out reforming of the configuration of arbitration, and can respond also to large area processing easily. Especially, in this invention, by the nonthermal photochemical reaction by vacuum ultraviolet laser, since a water molecule reacts, it cannot be accompanied by any thermal damage around except an exposure part, but surface treatment can be performed very effectively.

[0011] As laser in this invention, the vacuum ultraviolet laser which oscillates the absorption wavelength of a water molecule is suitable, and it is fluorine laser (wavelength: 157nm) especially suitably. Moreover, what changed the fundamental-wavelength light of laser into the laser light of a vacuum-ultraviolet light field according to the nonlinear optical effect etc. is effective. As a particle fluence of laser, although it changes with classes of macromolecule, the high intensity laser about 0.1 mJ(s) / beyond a pulse has desirable pulse width as nanosecond extent. In addition, in this invention, target fluorine system synthetic resin is synthetic resin which may set to any of amorphism nature, crystallinity, an aromatic series system, and a non-aromatic system, for example, consists of these copolymerization objects like Pori 4 fluorination ethylene, a Pori 6 fluorination propylene, the Pori fluorination vinylidene or Pori 3 fluorination ethylene chloride resin, tetrafluoroethylene and a 6 fluoride propylene copolymer, and an ethylene 4 fluorination ethylene copolymer, copolycondensation objects, or such mixture.

[0012] (Example) This invention is further explained to a detail based on an example below.

Example 1 A polytetrafluoroethylene film is set to the reaction container which makes a calcium fluoride aperture material, and they are a room temperature and a steam ambient atmosphere (25Torr). It set, and fluorine laser was irradiated for 60 seconds by the 100Hz pulse repeat by the reinforcement of 4 mJ-cm⁻² and a pulse -1, and the surface treatment film was obtained. At this time, the steam was obtained from the deionized water of electrical resistivity 2 M omega-cm. It became clear that the contact angle of the front face to water decreased at 90 degrees from 130 degrees, and the front face carried out hydrophilization by laser radiation. Moreover, from the X-ray-photoelectron-spectroscopy measurement (XPS) on the front face of a sample after the lasing, O1s peak of oxygen newly appeared besides the peak originating in carbon or a fluorine, and the reinforcement of F1s peak of a fluorine decreased as compared with the carbonaceous C1s peak. the atomic ratio on the front face of a sample in front of the lasing -- carbon: -- fluorine: -- oxygen = -- after the lasing was carbon:fluorine:oxygen = 1.0:1.6:0.05 to being 1.0:2.0:0.0. From the above experimental result, it was checked that the hydroxyl group is introduced into the front face.

[0013] Example 2 A polytetrafluoroethylene film is set to the reaction container which makes a calcium fluoride aperture material, and they are a room temperature and a steam ambient atmosphere (25Torr). It set, and fluorine laser was irradiated for 100 seconds by the 100Hz pulse repeat by the reinforcement of 4 mJ-

cm-2 and a pulse -1, and the surface treatment film was obtained. At this time, the steam was obtained from the deionized water of electrical resistivity 2 M omega-cm. It became clear that the contact angle of the front face to water decreased at 70 degrees from 130 degrees, and the front face carried out hydrophilization by laser radiation. Moreover, from the X-ray-photoelectron-spectroscopy measurement (XPS) on the front face of a sample after the lasing, O1s peak of oxygen newly appeared besides the peak originating in carbon or a fluorine, and the reinforcement of F1s peak of a fluorine decreased as compared with the carbonaceous C1s peak. From the above experimental result, it was checked that the hydroxyl group is introduced into the front face.

Example 1 of a comparison The polytetrafluoroethylene (PTFE) film was set to the reaction container which makes a calcium fluoride aperture material, in the room temperature and the vacuum ambient atmosphere, fluorine laser was irradiated for 100 seconds by the 100Hz pulse repeat by the reinforcement of 4 mJ-cm-2 and a pulse -1, and the surface treatment film was obtained. It became clear that the contact angle of the front face to the water before and behind the lasing has existence of water indispensable not to change to 130 degrees but to perform hydrophilization surface treatment with laser radiation.

[0014]

[Effect of the Invention] According to this invention, since said laser is excellent in energy and position control nature, the surface treatment processing method of the fluorine system macromolecule mold goods using vacuum ultraviolet laser can perform hydrophilization surface treatment by precise and uniform hydrophilic-group installation only to the pattern formation part by laser radiation very effectively.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146066

(P2002-146066A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	7-73-1 (参考)
C 0 8 J 7/00	3 0 4	C 0 8 J 7/00	3 0 4 4 F 0 7 3
	C E W		C E W Z
# C 0 8 L 27:12		C 0 8 L 27:12	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-339754(P2000-339754)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成12年11月7日 (2000. 11. 7)	(72) 発明者	新納 弘之 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	矢部 明 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	佐藤 正健 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外レーザーを用いたフッ素系高分子成型品の表面改質方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、フッ素系高分子成型品表面を位置選択的に親水化させた部位を作製する方法を提供することを目的とする。

【課題手段】 フッ素系高分子成型品に、電気抵抗率 $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の水または水蒸気の下に波長157 nmの真空紫外フッ素レーザーを照射し、該高分子成型品の表面を親水化させることを特徴とするフッ素系高分子成型品表面の表面改質方法。

(2)

特開2002-146066

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系高分子成形品に、電気抵抗率 $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の水または水蒸気の存在下に波長157 nmの真空紫外フッ素レーザーを照射し、該高分子成形品の表面を親水化させることを特徴とするフッ素系高分子成形品表面の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素系高分子成形品の表面処理方法に関する。より詳しく言えば本発明は、水（水蒸気）を含む系において真空紫外フッ素レーザーを照射し、残渣等の不純物を高分子表面に残すことなく、表面の構造特性や機能性を向上させ、レーザー照射表面のみを位置選択的に親水化させる新規な表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外域の高強度パルス光を発振するエキシマレーザーを用いた高分子表面反応は、ポリマーの精密な表面処理・表面加工法として、基礎および応用の両面から活発に検討が進められている。特にポリ四フッ化エチレンに代表されるフッ素系ポリマーは、熱的および化学的に安定性が高く工業的に広く興味が持たれているが、しかし、表面自由エネルギーが非常に低いために表面は撥水性を示し、表面の接着性が悪く応用分野が制約されている現状がある。したがって、成形品自体の諸特性を保ったままで、表面の接着性を向上させるために、様々な表面改質法によって極性基を導入することが検討されている。本発明者らはこれまでに、エキシマレーザー照射によるフッ素系高分子成形品の表面処理方法（特許1966682号（特許公告平07-005773号））を報告した。これは、ヒドラジン類の存在下においてA r FエキシマレーザーまたはK r Fエキシマレーザーの照射によって成形品表面を親水化する手法である。しかしながら、この方法では作業安全上取扱いに注意を有するヒドラジン類を試薬として使うことが問題であった。

【0003】また、このほかにも紫外エキシマレーザーを用いたフッ素系ポリマーの表面改質技術として、ケイ素誘導体等を用いる方法（富西ら、特開平07-179636号）、ホウ素誘導体等を用いる方法（村原ら、特開平06-329818号、特開平06-293837号）、周期律表第II族に属する金属等を用いる方法（岡田ら、特開平06-240026号）、芳香族系紫外線吸収化合物等を用いる方法（西井ら、特開平07-207049号）、ホウ素誘導体の粉末を混入したフッ素樹脂を用いる方法（五色、特開平06-220229号）などが挙げられる。これらの手法は、紫外エキシマレーザーの波長にフッ素系ポリマーの吸収がないために、この波長に吸収を有するとともに効果的にポリマー表面を改質できる試薬を共存させた状態でレーザー照射を行うものである。しかし、これらの方法においては高分子表

2

面に物理的なダメージを与えたり、試薬類の取扱いに十分な注意が必要であるなどの問題があった。近年、波長190 nm以下の真空紫外光を用いた表面改質技術の研究が、新規な光源の開発とともに活発化している。波長172 nmのキセノンエキシマランプを用いてフッ素系ポリマーの表面を改質した技術としては、水を用いる方法（平本ら、特開平07-179629号）、ホウ素化合物水溶液を用いる方法（平本ら、特開平07-179628号）、大気中での照射（葛西、特開平08-165369号）、凝縮層を用いる方法（筒井、特開平09-188773号）などがある。これらの方法では、まず真空紫外光照射によってフッ素系ポリマー表面層のC-F結合が切断されて、ポリマー表面が活性化された後に表面改質が進行することが述べられている。

【0004】しかし、これら真空紫外線ランプを用いた方法では、光源の強度が弱いため目的の改質特性を得るために長時間の照射が必要なことや、位置選択的な表面改質ができないなどの欠点がある。また、波長157 nmのフッ素レーザー照射によって、フッ素系ポリマーの表面を改質した技術としては、アルコール水溶液等を用いる方法（稲崎、特開平06-279590号）、シリカ粒子を用いる方法（江口ら、特開平10-249271号）等の試薬や微粒子を用いた表面改質方法が挙げられる。フッ素レーザー照射によって樹脂表面層のC-F結合が切断されて、ポリマー表面が活性化された後に表面改質が進行することが述べられている。一方、真空紫外レーザーを用いた微細加工の研究は、真空中または不活性ガス中において研究が進められており、セラミックス（大原ら、特開平09-048684号）、酸化物質（北原ら、特開平09-048698号）、撥水・撥油性ノズルプレート（青木、特開平10-278278号）、石英ガラス・ポリテトラフルオロエチレン（稲田ら、特開平06-079478号）などが挙げられる。これらの研究は、レーザー照射によって被加工物の表面層を除去（エッチング）する手法であり、被加工物の表面を親水化する表面改質法とは異なる技術である。さらに、稲崎による特開平06-228343号では、電気抵抗率 $100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の水存在下におけるA r Fエキシマレーザー照射によるフッ素樹脂の表面改質方法が述べられ、この中でフッ素レーザーの使用についても言及されている。この発明では電気抵抗率 $100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ を超える超高純度の水の使用によってフッ素樹脂表面が親水化されることが述べられている。しかし、電気抵抗率 $100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ を超える超高純度の水の製造には極めて高度な技術が必要で、多額の製造コストが必要になる欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フッ素系高分子成形品表面を位置選択的に親水化させた部位を作製する方法を提供することを目的とする。本発明は、合成

(3)

特開2002-146066

3

樹脂成形品のより効果的な表面処理加工方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、真空紫外レーザー高分子表面加工法について鋭意研究を重ねた結果、電気抵抗率 $2.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の水または水蒸気を含む系において真空紫外レーザーを照射すると、フッ素系高分子表面のフッ素原子が水酸基または水素原子と置換し、レーザー照射面のみを親水化させることが可能であることを見出し、これらの知見に基づき種々検討を重ね本発明をなすに至った。すなわち本発明は、フッ素系高分子成形品に水または水蒸気の存在下に波長 157 nm の真空紫外フッ素レーザーを照射し、該高分子成形品の表面を親水化させることを特徴とするフッ素系高分子成形品表面の表面改質方法を提供するものである。次に本発明を詳細に説明する。ここでいう高分子成形品とは、フィルム、シート、繊維、繊維強化樹脂、樹脂成形品等の材料を指し、必ずしも最終的な製品として成形品である必要はなく、その形状に限定はない。本発明に用いられる水としては、電気抵抗率 $2.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の水（ H_2O ）およびその同位体（重水など）などがあげられる。典型的には、脱イオン水、蒸留水、限外濾過水が挙げられる。本発明では高エネルギー光子である真空紫外光を用いているので、微量の不純物を含んだ低純度の水を用いても、高エネルギー光子によって反応活性種が多量に生成するために、樹脂表面処理に何らの悪影響を及ぼさない。このフッ素系高分子成形品と水分子の反応を説明する。まず、真空紫外レーザーを水分子に照射すると、水分子が真空紫外光を吸収し、電子励起状態の水が生成する。このとき、波長 157 nm における水分子の光の吸収係数（吸収断面積）は、液体状態の水で約 $1.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ （J.L.Weeksら、Radiation Research, vol.19, pp.559-567 (1963)）、気体状態の水で約 $3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ （J.M.Hellerら、Journal of Chemical Physics, vol.60, No.9, pp.3483-3486 (1974)）であるので、アルゴンフッ素エキシマレーザー（波長 193 nm ；水の吸収係数約 $1.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ）、クリプトンフッ素エキシマレーザー（波長 248 nm ；水の吸収係数 $1.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 以下）、および、キセノンエキシマランプ（波長 172 nm ；水の吸収係数約 $1.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ）などのフッ素レーザーよりも長波長の光源波長よりも大きな吸収を有していることがわかる。このように 157 nm の吸収が大きいことは、表面改質を行うのに必要な活性種の生成量を確保する上で極めて重要である。

【0007】次に、真空紫外光照射によって生成した電子励起状態の水は、水素原子や水酸基ラジカルなどの反応中間体に高い量子収率で分解する。波長 157 nm では、その量子収率は約 0.6 である（N.Geroffら、Photochemistry and Photobiology, vol.8, pp.167-178 (19

4

68)）。この量子収率も吸収係数と同様に波長依存性があり、長波長側では著しく減少する。例えば、 172 nm では 0.4 、 193 nm では 0.2 である。このように、 157 nm のレーザーを用いると、他の光源と比較してその高い吸収率と量子収率の相乗効果によって、水分子の光分解反応を高効率に行うことが可能になる。発生した活性種の水素原子はフッ素原子に対して高い化学反応性を有している。したがって、フッ素系高分子成形品を反応容器の中に入れると、成形品の表面ではフッ素原子と水素原子が反応し、炭素-フッ素結合が切断されてフッ化水素分子が生成する反応が起こり、高分子主鎖の炭素原子の反応性が向上する（H.Ninoら、Applied Surface Science, vol.96-98, pp.550-557(1996)）。このフッ素原子が脱離した炭素原子には、別の水分子が光分解して生成した水素原子や水酸基ラジカルが成形品表面に置換する反応が直ちに起こる。したがって、成形品表面では水素原子や水酸基を有するポリマー分子鎖が生成し、表面親水化が観測される。以上のように、波長 157 nm の真空紫外フッ素レーザーを用いると、作業安全性の高い水を高効率で分解し、フッ素樹脂の表面改質に有効な活性種を大量に生成させることが可能になることがわかる。また、本発明によって発生させた反応中間体の寿命はそれほど長くないために、レーザー光が照射されている表面部位のみに置換反応は起こり、位置選択的な表面反応が行なわれる。

【0008】本発明方法において、真空紫外レーザーの強度は、アブレーションが起こるしきい値強度よりも低い強度で行なうことが好ましく（約 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ /パルス以下）。また、水蒸気の高圧力は高いほうが効果的である（室温での飽和蒸気圧：約 25 Torr ）。しかしながら、重要なことは、改質したい成型品の表面部位に活性種が十分に供給されることである。前述したように、フッ素樹脂は、波長 157 nm に大きな吸収を有しているために、樹脂フィルムの裏面からレーザーを照射しても内部で大半のレーザーが吸収されてしまい、表面改質には効果的ではない。また、水および水蒸気も波長 157 nm に吸収を有しているため、形成品とレーザー装置の間に大量の水が存在すると、レーザーが成型品近傍まで到達することができず、レーザー照射によって生成した活性種が成型品表面と反応できず、表面改質が達成されない。たとえば、室温での飽和蒸気圧である 25 Torr の水蒸気濃度は約 $8 \times 10^{17} \text{ 分子} \cdot \text{cm}^{-3}$ であるので、その吸収係数は約 2 cm^{-1} となり、水蒸気層の厚みを 0.5 mm 程度に制御することで、形成品表面に活性種を供給することができる。また、反応容器への水蒸気の導入方法としては水蒸気単体のみでも可能であるが、窒素ガスや希ガス（アルゴン、ヘリウムなど）などの波長 157 nm に吸収を有しないガスを含んだ状態で反応容器に導入することも可能である。

【0009】水分子を含む系でフッ素レーザーの照射を

(4)

特開2002-146066

5

6

行なったポリ四フッ化エチレン（PTFE）フィルム表面が、水酸基に置換されていることがX線光電子分光測定（XPS）ならびに表面接触角測定からにより確認された。レーザー処理前のPTFE表面からは、炭素C1sピークならびにフッ素F1sピークが検出された。このとき、炭素とフッ素の原子数比は1：2であった。レーザー処理を行った試料表面からは、新たに酸素O1sピークが観測されるとともに、フッ素原子の割合が処理前に比べて減少した。さらに、水に対する接触角も130度から70度に変化し、表面が親水化されていることが明らかになった。これらの実験結果は、レーザー処理によって成型品表面層のフッ素原子が酸素原子や水酸基に置換していることを示している。このような簡便・迅速な方法でフッ素系高分子成型品表面を親水化させることが可能になった。水酸基によって表面改質されたフッ素系高分子成型品は、バルクの諸特性が保持されたまま表面自由エネルギーが大きくなっているために、フッ素ポリマーの長所を生かした上で表面接着性の向上、表面ぬれ性の向上、色素の吸着性向上、医療材料への応用ならびに、細胞の増殖基盤などに応用範囲を広げることが可能である。

【0010】また、水酸基と他の試薬との化学反応によって官能基変換を行なうことも可能である。例えば、無水酢酸のような有機酸無水物による化学処理を行なうと、水酸基にアセチル基が付加し末端メチル基の効果によって表面が親油性特性が発現する。また、本発明においては、高分子フィルムの改質したい部位に相当するマスク（金属板製パターンなど）を通過させたレーザービームを照射することで、希望する照射部分のみに、表面処理を行なうことが可能である。一方、フッ素レーザーのビームは、ヘリウム-ネオンレーザーやYAGレーザー等の他のレーザーのビームと比較して、ビーム形状は大きく、ビームを走査させ、任意の形状の改質すべき部位を照射することで、大面積処理にも容易に対応できる。特に、本発明では、真空紫外レーザーによる非熱的な光化学反応により、水分子が反応するので、照射部位以外の周辺には何らの熱的損傷を伴わず、極めて効果的に表面処理を行なうことができる。

【0011】本発明におけるレーザーとしては、水分子の吸収波長を発振する真空紫外レーザーが適しており、特に好適には、フッ素レーザー（波長：157nm）である。また、レーザーの基本波長光を非線形光学効果などにより、真空紫外光領域のレーザー光に変換したものも有効である。レーザーのフルエンスとしては、高分子の種類により異なるが、パルス幅がナノ秒程度として約0.1mJ／パルス以上の高強度レーザーが望ましい。なお、本発明において、対象となるフッ素系合成樹脂は、非晶性、結晶性、芳香族系、非芳香族系のいずれにおいてもよく、例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリ六フッ化プロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ

三フッ化エチレン樹脂のいずれか、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン四フッ化エチレン共重合体のようなこれらの共重合体又は共縮合物、または、これらの混合物からなる合成樹脂である。

【0012】（実施例）次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1 ポリ四フッ化エチレンフィルムをフッ化カルシウムを窓材とする反応容器にセットし、室温、水蒸気雰囲気（25Torr）においてフッ素レーザーを4mJ・cm⁻²・パルス⁻¹の強度で100Hzのパルス繰り返しで、60秒間照射し、表面処理膜を得た。このとき水蒸気は電気抵抗率2MΩ・cmの脱イオン水から得た。レーザー照射によって、水に対する表面の接触角は130度から90度に減少し、表面が親水化したことが判明した。また、レーザー処理後の試料表面のX線光電子分光測定（XPS）からは、炭素やフッ素に由来するピークの他に新たに酸素のO1sピークがあらわれ、フッ素のF1sピークの強度が炭素のC1sピークと比較して減少した。レーザー処理前の試料表面の原子数比は炭素：フッ素：酸素＝1.0：2.0：0.0であるのに対して、レーザー処理後は炭素：フッ素：酸素＝1.0：1.6：0.05であった。以上の実験結果から、表面に水酸基が導入されていることが確認された。

【0013】実施例2 ポリ四フッ化エチレンフィルムをフッ化カルシウムを窓材とする反応容器にセットし、室温、水蒸気雰囲気（25Torr）においてフッ素レーザーを4mJ・cm⁻²・パルス⁻¹の強度で100Hzのパルス繰り返しで、100秒間照射し、表面処理膜を得た。このとき水蒸気は電気抵抗率2MΩ・cmの脱イオン水から得た。レーザー照射によって、水に対する表面の接触角は130度から70度に減少し、表面が親水化したことが判明した。また、レーザー処理後の試料表面のX線光電子分光測定（XPS）からは、炭素やフッ素に由来するピークの他に新たに酸素のO1sピークがあらわれ、フッ素のF1sピークの強度が炭素のC1sピークと比較して減少した。以上の実験結果から、表面に水酸基が導入されていることが確認された。

比較例1 ポリ四フッ化エチレン（PTFE）フィルムをフッ化カルシウムを窓材とする反応容器にセットし、室温、真空雰囲気においてフッ素レーザーを4mJ・cm⁻²・パルス⁻¹の強度で100Hzのパルス繰り返しで、100秒間照射し、表面処理膜を得た。レーザー処理前後における水に対する表面の接触角は130度まで変化せず、親水化表面処理を行うにはレーザー照射とともに水の存在が必要不可欠であることが判明した。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、真空紫外レーザーを用いたフッ素系高分子成型品の表面処理加工法は、前記レーザーがエネルギー及び位置制御性に優れているため

(5)

特開2002-146066

7

8

に、極めて効果的に精密で均一な親水基導入による親水 * みに行なうことができる。
 化表面処理を、レーザー照射によるパターン形成部位の*

 フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 愛子

茨城県つくば市京1丁目1番 工業技術院
 物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考) 4F073 AA01 BA15 BA16 CA46 CA51
 CA59 CA71